



①9 **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 62 055 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁷:
C 09 D 5/14
C 09 D 1/00
B 05 D 5/00

⑦1 Aktenzeichen: 199 62 055.5
⑦2 Anmeldetag: 22. 12. 1999
④3 Offenlegungstag: 28. 6. 2001

DE 199 62 055 A 1

⑦1 Anmelder:
IWT Stiftung Institut für Werkstofftechnik, 28359
Bremen, DE

⑦2 Erfinder:
Beling, Sandra, 28865 Lilienthal, DE; Mehner,
Andreas, 28359 Bremen, DE

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
zu ziehende Druckschriften:

DE	198 02 392 A1
DE	197 36 925 A1
DE	197 21 697 A1
DE	693 11 866 T2
US	57 59 251
US	49 29 278
EP	08 69 156 A1
EP	08 66 101 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4 Photokatalytisch aktive Beschichtung

⑤7 Die Erfindung betrifft eine photokatalytisch aktive Beschichtung, die sich durch hohe biozide Wirksamkeit sowie durch Kratzfestigkeit und geringe Oberflächenrauheit auszeichnet. Mit den bisher zur Herstellung biozider Oberflächen angewendeten Verfahren können keine glatten, kratzfesten Schichten von genau definierter Dicke und Zusammensetzung aufgebracht werden. Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß eine photokatalytisch aktivierbare Schicht mit dem Sol-Gel Verfahren auf die gewünschte Oberfläche aufgebracht wird. Dazu wird ein Sol als dünner Film auf die zu beschichtende Oberfläche aufgetragen. Beim Trocknen geht der Solfilm in einen Gelzustand über und wird durch anschließende Wärmebehandlung in einen kristallinen Oxidfilm umgewandelt. Bei dem Beschichtungsmaterial kann es sich um ein reines Oxid, beispielsweise TiO_2 , ein dotiertes Oxid oder ein Mischoxid handeln. Die Schichtdicke kann durch Mehrfachbeschichtung erhöht werden. Zur Erhöhung der Wirksamkeit kann noch eine weitere Schicht aus einem anderen Material aufgebracht werden. Die Zerstörung anhaftender Keime geschieht durch photokatalytische Aktivierung der Beschichtung bei Bestrahlung mit UV-Licht.

DE 199 62 055 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine photokatalytisch aktive Beschichtung.

Viele Bereiche des täglichen Lebens erfordern besonders hygienische Oberflächen. Dies ist beispielsweise in Klimaanlageanlagen von Gebäuden oder in Fahrzeuginfaltungssystemen der Fall. Besonders an schwer zugänglichen Oberflächen können sich ungestört Keime ansammeln, die zu Geruchsbelästigungen führen oder sogar eine gesundheitliche Gefahr darstellen, wenn sie in die Umwelt gelangen. Die Anwendung herkömmlicher biozider Mittel zur Reinigung stellt jedoch ebenfalls eine Gefahr für Mensch und Umwelt dar.

Es ist bekannt, daß photokatalytisch aktive Materialien eine biozide Wirkung zeigen, wenn sie mit UV-Licht bestrahlt werden. In Photokatalysatoren entstehen durch die Anregung mit ausreichend energiereichem Licht frei bewegliche Ladungsträger, Elektronen und Löcher, die mit an der Oberfläche anhaftenden Substanzen reagieren können. Der genaue Mechanismus bei der Zerstörung von Keimen ist zwar noch nicht bekannt, aber man geht davon aus, daß negativ geladene Ionen, z. B. Sauerstoffionen oder Hydroxylgruppen (OH^-) auf der Oberfläche des Photokatalysators entstehen, welche die Zellmembran von Mikroorganismen zerstören können.

Schon heute können Oxidfilme naßchemisch mit dem Sol-Gel Verfahren abgeschieden werden. Oberflächenschichten zur photokatalytischen Desinfektion wurden bisher jedoch mit Verfahren aufgebracht, bei denen entweder Oxidpulver in ein organisches Trägermaterial eingeschmolzen wird oder indem das Oxidpulver zusammen mit einem flüssigen Zusatzstoff als Schlicker aufgetragen und anschließend getrocknet wird.

Der Nachteil dieser Verfahren besteht darin, daß keine glatten Schichten von genau definierter Dicke und Zusammensetzung aufgebracht werden können und daß die Haftfestigkeit und Kratzfestigkeit der Schichten den gestellten Anforderungen nicht genügend entspricht. Außerdem können mit den bisher angewendeten Verfahren nur matte oder milchige Oberflächen erzeugt werden.

Insbesondere bei Oberflächen, die mechanisch belastet werden, beispielsweise auf Labortischen, sind kratzfesten Oberflächen erforderlich. Raue Oberflächen sind ebenfalls unerwünscht, weil dort nicht nur Keime leichter anhaften können, sondern auch Staub und Schmutzpartikel. Dies kann unter Umständen zu einer Beeinträchtigung der bioziden Oberflächeneigenschaften führen. Die biozide Wirkung einer Oberflächenschicht hängt von der Schichtzusammensetzung und der Schichtdicke ab. Um optimale Schichteigenschaften zu erzielen müssen diese beiden Parameter definiert und reproduzierbar eingestellt werden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine photokatalytisch aktivierbare Oberflächenbeschichtung mit biozider Wirkung herzustellen, die sich durch Kratzfestigkeit und geringe Oberflächenrauheit auszeichnet.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß eine photokatalytisch aktivierbare Oberflächenschicht mit dem Sol-Gel Verfahren auf die gewünschte Oberfläche aufgebracht wird. Dazu wird ein Sol hergestellt, das entsprechende organische oder anorganische Chemikalien oder eine Mischung aus beiden enthält, die durch chemische Reaktion in das gewünschte Beschichtungsmaterial überführt werden können. Das Sol wird als dünner Film auf die zu beschichtende Oberfläche aufgetragen, der beim Trocknen in einen Gelzustand übergeht. Durch eine anschließende Wärmebehandlung wird der Oberflächenfilm in einen kristallinen Oxidfilm umgewandelt. Die Prozeßführung wird so gewählt, daß eine

glatte und rißfreie Oberflächenbeschichtung entsteht. Bei dem Beschichtungsmaterial kann es sich um ein reines Oxid, beispielsweise TiO_2 , ein dotiertes Oxid oder ein Mischoxid handeln. Der Beschichtungs-, Trocknungs- und Wärmebehandlungsprozeß kann mehrfach wiederholt werden, um die Schichtdicke zu erhöhen.

Durch Bestrahlung mit UV-Licht, wird der Oxidfilm photokatalytisch aktiviert und anhaftende Keime werden zerstört. Zur Erhöhung der Wirksamkeit kann noch eine weitere Schicht aus einem anderen Material aufgebracht werden.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Ein Titanalkoholat (z. B. Titan-tetraisopropylat), ein Alkohol (z. B. 2-Propanol) und Acetylaceton werden im molaren Verhältnis 1 : 10–200 : 0,2–5 vermischt. In einem zweiten Gefäß wird die gleiche Menge Alkohol (z. B. 2-Propanol) wie vorher mit destilliertem Wasser im molaren Verhältnis 1 : 0–500 vermischt. Danach wird die Alkohol/Wasser Lösung zu dem Titanalkoholat/Alkohol/Acetylaceton-Gemisch gegeben und 2–30 min lang verrührt. Zum Schluß werden 0–50 Gewichtsprozent Polyethylenglycol zugegeben und so lange gerührt, bis ein klares Sol entsteht. Das Substrat kann mit Methoden nach dem Stand der Technik beschichtet werden (z. B. Dipcoating, Draincoating, Spincoating, aufpinseln). Die Schicht läßt man an Luft oder im Trockenschrank bei einer Temperatur von 0–150°C 0–10 h lang trocknen. Anschließend wird eine Wärmebehandlung bei 300–1000°C durchgeführt, wobei sich eine polykristalline Schicht aus Titandioxid bildet. Der Beschichtungsvorgang wird 1–20 mal wiederholt.

Ein Aluminiumalkoholat (z. B. Aluminium-tri-secbutylat), ein Alkohol (z. B. 2-Propanol) und Acetylaceton werden im molaren Verhältnis 1 : 10–200 : 0,2–5 vermischt. In einem zweiten Gefäß wird die gleiche Menge Alkohol (z. B. 2-Butanol) wie vorher mit destilliertem Wasser im molaren Verhältnis 1 : 0–500 vermischt. Danach wird die Alkohol/Wasser Lösung zu dem Aluminiumalkoholat/Alkohol/Acetylaceton-Gemisch gegeben und 2–30 min lang verrührt. Zum Schluß werden 0–50 Gewichtsprozent Polyethylenglycol zugegeben und so lange gerührt, bis ein klares Sol entsteht. Das aluminiumhaltige Sol mischt man mit einem nach Beispiel 1 hergestellten titanhaltigen Sol, so daß das Verhältnis Al : Ti 1 : 1–10.000 beträgt. Das Substrat kann mit Methoden nach dem Stand der Technik beschichtet werden (z. B. Dipcoating, Draincoating, Spincoating, aufpinseln). Die Schicht läßt man an Luft oder im Trockenschrank bei einer Temperatur von 0–150°C 0–10 h lang trocknen. Anschließend wird eine Wärmebehandlung bei 300–1000°C durchgeführt, wobei sich eine polykristalline Schicht bildet. Der Beschichtungsvorgang wird 1–20 mal wiederholt.

Ein Vorteil dieser Beschichtungsmethode gegenüber dem Stand der Technik ist, daß die Schichteigenschaften, wie beispielsweise Schichtzusammensetzung, Porosität und Schichtdicke, durch die Wahl der Solzusammensetzung sowie der Beschichtungs- und Wärmebehandlungsparameter sehr genau eingestellt werden können. Insbesondere können bei hoher Reinheit der Ausgangschemikalien sehr reine Schichten hergestellt werden. Da mit dem Sol zunächst eine Vorstufe des eigentlichen Beschichtungsmaterials aufgebracht wird, können sich im weiteren Verlauf des Beschichtungsprozesses feste Bindungen zwischen Schicht und Unterlage ausbilden, was zu einer guten Schichthaftung führt.

1. Photokatalytisch aktive Beschichtung, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Beschichtung aus einem oxidischen Halbleitermaterial besteht und mit dem Sol-Gel Verfahren auf ein Trägermaterial aufgebracht wird und bei Bestrahlung mit UV-Licht keimtötend wirkt. 5
2. Photokatalytisch aktive Beschichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht auf einem anorganischen Trägermaterial aufgebracht wird. 10
3. Photokatalytisch aktive Beschichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial mit einem flüssigen Sol beschichtet wird, das Kolloide oder Polymere enthält, die durch anschließende Trocknung und Wärmebehandlung in ein anorganisches Oxid überführt werden. 15
4. Photokatalytisch aktive Beschichtung nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der auf das Trägermaterial aufgebrachte Solfilm beim Trocknen ein Gelstadium durchläuft. 20
5. Photokatalytisch aktive Beschichtung einem der Ansprüche 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Sol auf der Basis von organischen oder anorganischen Metallverbindungen hergestellt wird.
6. Photokatalytisch aktive Beschichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Sol Titanalkoholate als Ausgangsstoffe enthält. 25
7. Photokatalytisch aktive Beschichtung nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß dem Sol eine oder mehrere organische oder anorganische Verbindungen zur Stabilisierung zugesetzt werden. 30
8. Photokatalytisch aktive Beschichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß Acetylaceton im Sol enthalten ist. 35
9. Photokatalytisch aktive Beschichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß Alkohol im Sol enthalten ist.
10. Photokatalytisch aktive Beschichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß Essigsäure im Sol enthalten ist. 40
11. Photokatalytisch aktive Beschichtung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung aus mindestens einer Schicht besteht. 45
12. Photokatalytisch aktive Beschichtung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht aus reinem Titandioxid besteht.
13. Photokatalytisch aktive Beschichtung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht aus dotiertem Titandioxid besteht. 50
14. Photokatalytisch aktive Beschichtung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht aus einem Gemisch aus Titandioxid mit einem anderen Oxid besteht. 55
15. Photokatalytisch aktive Beschichtung nach einem der einen der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine weitere Schicht aufgebracht ist, die den keimtötenden Effekt der Halbleiterschicht verstärkt. 60
16. Verfahren zur Aufbringung einer photokatalytisch aktiven Beschichtung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Sol mit einem Tauchverfahren auf das Substrat gebracht wird.
17. Verfahren zur Aufbringung einer photokatalytisch aktiven Beschichtung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Sol auf das Substrat gesprüht wird. 65

18. Verfahren zur Aufbringung einer photokatalytisch aktiven Beschichtung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Sol auf das Substrat gepinselt wird.

19. Verfahren zur Aufbringung einer photokatalytisch aktiven Beschichtung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Sol durch Rotieren des Substrats gleichmäßig verteilt wird.

20. Oberfläche nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie nach dem vorher beschriebenen Verfahren mit einer photokatalytisch aktiven Schicht versehen wurde.

- Leerseite -